

学校编码: 10384
学号: 19820091152544

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

AlGa_N 掺杂量子阱设计和外延生长

The design and growth of AlGa_N doped quantum well

倪 建 超

指导教师姓名: 李 书 平 教授

康 俊 勇 教授

专 业 名 称: 微电子学与固体电子学

论文提交日期: 2 0 1 2 年 5 月

论文答辩时间: 2 0 1 2 年 6 月

学位授予日期: 2 0 1 2 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

宽禁带 III-V 族氮化物半导体由于其材料具有禁带宽度大、电子迁移率高、介电常数小、电子有效质量较小等特性，在光电子领域有着重要的应用前景。在过去多年中，氮化物半导体材料的结构研究主要是超晶格量子阱结构，其性能在不断完善的技术工艺支持下有很大的发展空间。量子阱作为许多光电器件的核心功能部件，其最重要的应用是作为光电器件的有源层，束缚载流子并进行量子能级的跃迁和复合，量子阱的结构设计和生长影响着光电器件的各种性能。然而，氮化物量子阱异质界面处有着强烈的极化效应，极化效应引起的内建电场使得量子阱能带发生弯曲并进一步影响着量子阱的光电性质。因此调控量子阱中的极化场对能带弯曲的影响对于改变器件的性能起到了至关重要的作用。

本文基于氮化物量子阱的基本性质，从理论计算和实验生长两方面系统研究了 AlGaIn 量子阱并通过引入 Si 原子来探索掺杂对其内部场的调制以及光电性质的影响。在理论上，我们采用第一性原理构建 AlGaIn 量子阱原子模型并预测其物理特性，结合理论模拟结果，利用 MOVPE 技术外延生长 AlGaIn 量子阱并对材料进行相应的表征。具体研究内容如下：

在理论计算中，我们利用 VASP 软件包构建模拟 AlGaIn 量子阱原子模型，并在阱层和垒层的不同位置掺杂 Si 原子来探索掺杂对量子阱的极化场、能带结构、能级排布、载流子分离的影响。从模拟结果，我们可以看出对于非掺杂量子阱，极化效应引起的能带弯曲造成导带底和价带顶被分别局域在阱内相反的两个界面，使得载流子发生空间上的分离。掺入一个 Si 原子后，被代替的原子周围会多出一个电子并形成负电中心，宏观势曲线受这个负电中心作用而下降，导致局域宏观势的偏移。不同的掺杂位置有不同的偏移，这使得内部场得到调制，从而进一步影响能带的弯曲以及电子和空穴的分布情况。在几种不同的掺杂位置中，阱中掺杂 Si 原子能使电子与空穴主峰值的空间距离大大降低，量子能级之间的交叠程度得到了大幅提高，一定程度上提升了量子能级间的跃迁几率。因此阱中掺杂 Si 原子是克服量子阱内电子空穴空间分离效应的一种有效途径，有利于提高复合效率和发光效率。

在实验中，我们采用 MOVPE 技术在蓝宝石 (0001) 面衬底生长了 AlGaIn

量子阱。在外延量子阱之前，采用 AlN 缓冲层来提高外延晶体质量；采用脉冲原子层外延技术来增强原子的表面迁移率，降低内部张应力，使表面平整度达到原子尺度；采用生长中断技术控制生长表面的平整度从而获得较陡峭的异质界面。在性能测试上，我们利用光致发光谱（PL）和电致发光谱（EL）对样品进行表征，获得波长约为 298 nm 紫外发光峰，发光强度明显，发光峰狭窄，表明外延效果较好。接着我们在未掺杂量子阱的势阱内进行 Si 原子的 δ 掺杂，光致发光谱表明，对势阱进行 δ 掺杂的发光峰强度比未掺杂的有明显的增强，进一步验证了理论模拟的结果。因此对势阱进行 δ 掺杂有助于提高量子阱的发光性能。

关键词：LED；量子阱；MOVPE；III-V 族氮化物半导体；第一性原理

Abstract

The III-V nitride wide band gap semiconductor has important application prospects in optoelectronics fields due to their wide band gap, high electron mobility, small dielectric constant and small electron effective mass. In the past several years, the research of nitride semiconductor material structure was mainly focused on the quantum well, whose performance has large development potential with the continuous improvement of technology. As the quantum wells are the core functional components of many optoelectronic devices, their most important applications is to be an active layer of the optoelectronic devices, and bound the carriers, enable the transition and the combination of the quantum energy levels, the design and growth of quantum well has a great influence on the performance of the optoelectronic devices. However, there is a strong polarization effect on the interface of the nitride quantum well heterostructures, the built-in electric fields caused by the polarization effect result in the energy band bending of the quantum wells and further affect their optical properties. Therefore it is of great essence to modulate the polarization field which causes the band bending effect in the quantum well to modulate the device performance.

Based on the basic properties of nitride quantum well, we make an approach to the AlGa_N quantum well from theoretical calculation and experimental growth, and then introduce a Si atom to explore the impact of doping to the modulation of the internal field and the optoelectronic properties. We use the first principles method and construct the AlGa_N quantum atomic models, then predict their physical properties. Combined with the results of theoretical simulation, we use the MOVPE technology and carry out the epitaxial growth of AlGa_N quantum well, and then we make a characterization. The specific research contents are as follows:

In the theoretical calculation, we use the VASP software package to construct a simulation of AlGa_N quantum atom model, and introduce a Si atom in the different positions of either the well layers or the barrier layers to explore the impact of doping on the polarized fields, band structures, energy levels, carrier separations of the

quantum well. As to the undoped quantum well, we can see that the polarization effect would cause the bending of the energy band, resulting in the localization of the bottom of the conduction band and the top of the valence band in the opposite position of the two interfaces, bringing about a spatial separation of the carriers from the simulation results. When adding a Si atom, the surrounding of the replaced atom will appear one more electron and then form a negative center, the macroscopic potential curve are dragged down by this negative center, leading to a shift of the local potential. Different doping position have different shifts, which modulates the internal field and further affects the bending of the energy band as well as the distribution of the electrons and holes. Among different doping positions, the dope of Si in the well will result in a greatly reduce of the spatial distance between the electrons and the holes, which make an increase of the overlap between the quantum levels and then enhance the quantum energy level transition probability to certain extent. Therefore, the dope of Si in the well is one effective way to overcome the spatial separation effect, which is advantageous to improve their recombination efficiency and luminous efficiency. In experiment, we use the MOVPE technology and grow the AlGaIn quantum well on the sapphire with (0001) surface. Before the epitaxial of the quantum well, we use the AlN buffer layer to improve the quality of the epitaxial crystal; using the pulsed atomic layer epitaxy technology to enhance the mobility of atomic surface and reduce the internal tensile so as to enable the surface roughness to the atomic scale. Then we use the photoluminescence spectra (PL) and the electroluminescence spectra (EL) to make a characterization of the sample. A wavelength of about 298 nm ultraviolet emission peak is observed with clear luminous intensity and narrow luminous peak, indicating a better epitaxial quality. Then we make a delta doping of Si in the undoped quantum well. The PL curve suggests that the luminescent peak intensity is obviously enhanced by delta doping compared to the undoped one, further verifies the simulation results. So the delta doping is helpful to improve the electroluminescent properties of the quantum well.

Keywords: LED, Quantum Well, MOVPE, III-V Nitride, First-Principle

目 录

UU第一章 绪论	1
1.1 氮化物材料	1
1.1.1 基本物理性质.....	3
1.1.2 结构性质.....	4
1.1.3 极化效应.....	6
1.1.4 异质生长.....	6
1.2 量子阱超晶格	7
1.3 掺杂特性	9
1.4 论文框架	10
参考文献	12
第二章 理论计算和实验方法	16
2.1 理论模拟设计方法	16
2.1.1 第一性原理简介.....	16
2.1.2 局域密度近似和广义梯度近似.....	18
2.1.3 赝势.....	18
2.1.4 VASP 程序简介.....	19
2.2 AlGaN 量子阱的制备方法和技术.....	19
2.3 发光光谱测量表征技术	23
2.4 小结	23
参考文献	25
第三章 AlGaN 掺杂量子阱的设计和模拟	27
3.1 模型构建与计算	27
3.2 计算结果分析	30
3.2.1 总能.....	30
3.2.2 宏观平均静电势.....	31
3.2.3 能级结构.....	33

3.2.4 投影电子态密度.....	36
3.2.5 差分电荷密度.....	37
3.3 小结	39
参考文献	40
第四章 AlGa_N 掺杂量子阱外延生长和表征	42
4.1 AlGa _N 量子阱外延生长.....	42
4.2 AlGa _N 生长的原位监测.....	44
4.3 AlGa _N 量子阱光致发光分析.....	45
4.4 AlGa _N 量子阱电致发光分析.....	47
4.5 AlGa _N 量子阱掺杂特性.....	48
4.6 小结	50
参考文献	51
第五章 总结与展望	52
附录.....	53
致谢.....	54

Contents

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Nitride materials	1
1.1.1 The basic physical properties	3
1.1.2 The structural properties	4
1.1.3 The polarization effect	6
1.1.4 The heterogeneous growth	6
1.2 Quantum well superlattice	7
1.3 Doping characteristics	9
1.4 The framework of the thesis	10
References	12
Chapter 2 Theoretical calculations and experimental methods	16
2.1 Theoretical simulation method	16
2.1.1 First principles theory	16
2.1.2 LDA and GGA	18
2.1.3 Pseudopotential	18
2.1.4 The introduction of VASP program	19
2.2 The fabrication method and technique of AlGaIn quantum well	19
2.3 The characterization techniques of luminescence spectra	23
2.4 Conclusions	23
References	25
Chapter 3 The simulation of AlGaIn doped quantum wells	27
3.1 The modeling and calculation method	27
3.2 The analysis of calculation results	30
3.2.1 Total energy	30
3.2.2 The macro average electrostatic potential	31
3.2.3 The energy structure	33

3.2.4 The layer-projected density of state	36
3.2.5 The partial charge densities	37
3.3 Conclusions	39
References	40
Chapter 4 The fabrication of AlGaIn doping quantum well	42
4.1 The fabrication process of AlGaIn quantum well	42
4.2 The in situ monitoring curve of AlGaIn materials	44
4.3 The photoluminescence analysis of AlGaIn quantum well	45
4.4 The electroluminescent analysis of AlGaIn quantum well	47
4.5 The doping characteristic of AlGaIn quantum wells	48
4.6 Conclusions	50
References	51
Chapter 5 Summary and prospect	52
Appendix	53
Acknowledgements	54

第一章 绪论

1.1 氮化物材料

随着半导体材料器件的设计理论与制造技术的发展以及半导体器件对新型半导体材料的需求,在不断提高的通信速率和通信容量的要求下,光电子作为信息以及能量的载体,已逐渐发展成为现代信息传输的主要形式,光电子学也被称为继微电子学之后的又一高新技术,成为二十一世纪高技术领域的一个重要发展方向^[1]。近些年来,以 GaN 为代表的第三代宽禁带半导体材料吸引了全球众多科学家的研究兴趣。与第一代的锗(Ge)、硅(Si)半导体材料、第二代的砷化镓(GaAs)、磷化镓(GaP)、磷化铟(InP)化合物半导体材料相比,第三代半导体材料具有禁带宽度大、介电系数小、击穿电场高、电子饱和速度高、热导率高、抗辐射能力强、物理和化学性质稳定等特殊性能^[2],在短波长光探测器件、耐高温微电子器件、高压光电子器件、高频大功率器件等方面具有独特的优势^[3-4],因此它们在发光二极管(LED)、激光器(LD)等方面有着巨大的应用潜力和广阔的市场前景^[5-9]。以 III 族氮化物为代表的第三代半导体材料,非常符合新时期微电子和光电子领域的发展趋势,也预示着光电信息时代的来临,无论在基础研究领域还是在应用研究领域,已经成为当今科学技术的一个重要研究热点,成为促进信息技术、产业以及信息社会发展的推动力。

我们知道,第三代半导体的兴起以 GaN 基材料 p 型掺杂问题的突破为起点,以高亮度蓝光发光二极管的研制成功为主要标志。日本的 LED 企业日亚(Nichia)化学的 S. Nakamura 等人于 1992 年通过在生长后期利用退火工艺激活 GaN 材料中 Mg 受主杂质从而实现了 p 型掺杂的 GaN 材料制备。同年, I. Akasaki 等人发明了高亮度的蓝光 LED。伴随着 III 族氮化物高亮度蓝光 LED 的问世,III 族氮化物逐渐成为半导体行业的宠儿,突破了传统研究领域蓝光发光材料只集中在 II-VI 族化合物上的限制,成为当今工业界与科学界的热点研究领域^[10]。在过去二十多年中,III 族氮化物材料的结构研究主要是超晶格量子阱结构,其性能在不断完善的工艺技术支持下有很大的发展空间,成为商业化 GaN 基 LED 器件生产的主要结构。日本的 I. Akasaki 研究组首次报道

AlGaIn/GaN 双异质结紫外 LED 的研究成果^[11]，他们采用量子阱结构来提高 LED 的器件性能。南卡罗来纳大学的 Asif Khan 研究组开发了专门的沉积技术、外延片、芯片甚至灯具，成为该领域的先驱。近来报导的紫外 LED 具有很宽的频谱范围并可以发射出纯的紫外光^[12]。单个紫外 LED 可以同时激发诸如红色、绿色和蓝色等不同色彩的光线，为光电器件的应用开创了一个新的世界。由于 AlGaIn 紫外 LED 的短波长可以通过调节 AlGaIn 材料中 Al 的组分来实现，因此它在空气净化、白光照明、生物医疗等领域中有着重要的应用^[13-14]。

当前在国内外广为流行的半导体照明是一种新型的高效节能环保光源，它将取代目前广为使用的传统光源，被称为二十一世纪照明的革命。其中，GaN 基高效率、高亮度 LED 的研制和发展是实现半导体照明革命的核心技术和基础。LED 光源具有节能、环保、寿命长、免维护等优点，已被广泛应用于大屏幕显示和交通信号灯等领域，并逐渐向普通照明领域发展。鉴于 LED 在应用领域中的巨大用途和潜力，世界各国相继制定并推出针对 LED 的相关半导体照明计划，如日本的“彩虹计划”、韩国的“GaN 半导体开发计划”、欧盟的“彩虹计划”等。美国在近十几年内将完成半导体照明计划完全实施，到时候普通照明工具将被完全取代。中国于 2003 年 6 月启动了“国家半导体照明工程”，计划用半导体照明灯逐步替代现有的白炽灯和荧光灯，在保护自然环境的同时，加速我国半导体照明技术的产业化发展，推动半导体照明技术的创新革命，提升半导体照明产业的国际竞争力。在国家的大力支持和推动下，大连、上海、南昌、厦门和深圳成为首批五个国家半导体照明工程的产业化基地，进一步促进 LED 产业迅速发展。LED 产业链可以分为上游、中游、下游三个部分。上游产业链主要是衬底的制造和材料的外延生长；中游产业链主要是芯片的制造；下游产业链主要是 LED 的封装和产品的应用。在技术较为密集的中上游产业链上，国内的技术发展水平仍低于国际水平，主要高端产品仍需要从国外进口，因此针对 LED 上游产业链的 GaN 基外延片材料的生长研究是非常必要的。而在外延片中，量子阱是核心的功能部件，其最重要的实际应用是作为光电器件的有源层，束缚载流子并进行量子能级的跃迁和复合；量子阱的结构设计和生长影响着光电器件的各种性能。因此本文主要针对氮化物量子阱进行理论模拟，并通过实验生长以及表征展开相应的研究。

1.1.1 基本物理性质

为了进一步了解 III 族氮化物半导体材料的相关信息，我们通过表1.1 列出以 GaN 为代表的第三代纤锌矿氮化物半导体材料的主要物理性质^[15-19]。

表1.1 纤锌矿 GaN、AlN 和 InN 的基本物理参数。

参数	GaN	AlN	InN
晶格常数 a	3.189	3.112	3.533
晶格常数 c	5.185	4.982	5.693
密度(g/cm ³)	6.15	3.23	6.81
熔点(K)	2791	3487	2146
分解温度(°C)	850	1040	630
带隙(T=0)(eV)	3.51	6.25	0.69
带隙(T=300K)(eV)	3.43	6.14	0.64
有效电子质量	0.20	0.32	0.07

从表1.1 我们可以看出，在三种氮化物半导体中，InN 材料的熔点和分解温度最小，即热稳定性最差，生长和制备较好的 InN 材料有一定困难，因此在实际研究中，InN 材料没有受到像 GaN 材料与 AlN 材料同等的关注，也没有取得与其它两种材料同等的进展。GaN 是一种非常稳定的半导体材料，它在室温下既不溶于水和酸也不溶于 NaOH 溶液。由于纤锌矿 GaN 有宽的直接带隙、高的热稳定性及热导率、大的载流子迁移率等诸多优良的物理性能，因此它是理想的短波光电器件材料。AlN 材料除了与 GaN 材料具有诸如耐腐蚀、抗辐照等相似的物理性质之外，还具有 III 族氮化物中最大的禁带宽度特性，在光电器件中承担起势垒层和绝缘层的作用，并在紫外器件中扮演重要的角色。

III 族氮化物材料之间能形成连续固溶体（或称混合晶体），以 GaN、AlN、InN 三种材料为基元组成的三元或四元混晶丰富了 III 族氮化物材料存在形式的多样性，是半导体能带工程中不可或缺的晶体材料。我们可以通过改变混晶中的原子组分来而调制能带结构，以实现光电器件中势阱和势垒的设计。在混晶中，Ga、Al、In 原子大小等参数存在差异，这会引起晶格的力学、电学和光学等物理特性的变化。对于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 三元混晶结构，混晶的晶格常数与其混晶组分 x 的关系可以根据 Vegard 法则^[20]得到，近似用下式来描述

$$E_{g_{\text{AlGa}}} (x) = (1-x)E_{g_{\text{GaN}}} + xE_{g_{\text{AlN}}} - bx(1-x), \quad (1.1)$$

式中 b 为能带的弯曲参数，反映了带隙偏离线性插值的程度。

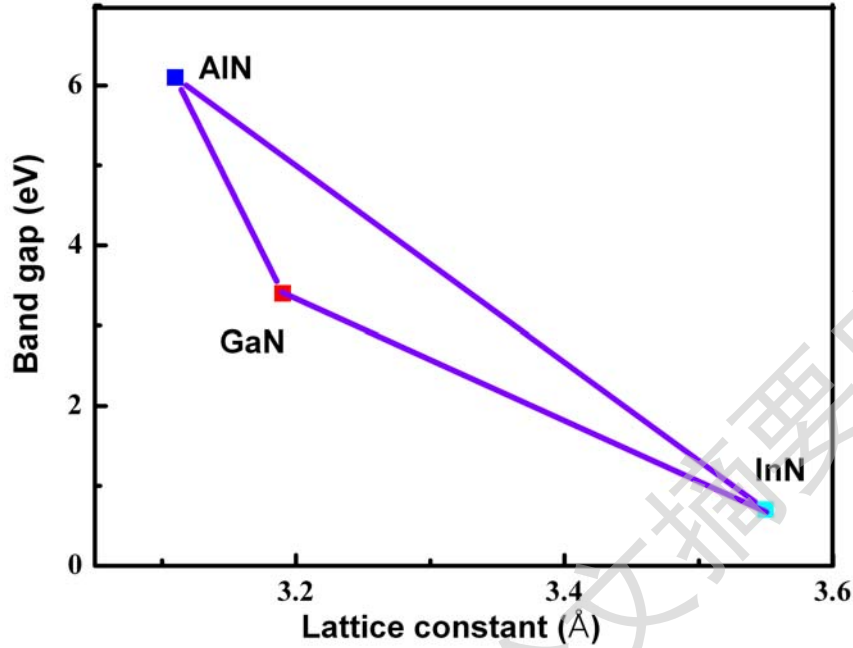


图1.1 III 族氮化物的禁带宽度与晶格常数关系图。

AlN 的禁带宽度约为 6.2 eV，GaN 的禁带宽度约为 3.4 eV，通过调节三元化合物 AlGaIn 中 Al 的组分，禁带宽度可以从 3.4 eV 调节至 6.2 eV，从而使 GaN 基材料的响应波长覆盖从 200 到 365 nm 的紫外波段范围。因此调整组分可实现不同光谱频率的响应，适用于紫外波段的 LED 等器件的制备^[21-23]，为器件的电子结构和性能设计拓展了灵活性。在采用低温缓冲层工艺突破了异质结构外延生长的难题而获得高质量的 GaN 单晶层后，GaN 基紫外 LED 的发光效率得到进一步提高，其寿命也得到了保证。

1.1.2 结构性质

III 族氮化物半导体材料主要有六角纤锌矿、立方闪锌矿、岩盐矿 3 种晶体形态^[24-26]，如图 1.2 所示。实际情况中，比较常见的结构有六角纤锌矿和立方闪锌矿。在通常条件下，氮化物材料以具有六方对称性的纤锌矿结构存在，即大气条件下的热力学稳定结构为点群 $P6_3/mc$ （对称性为 C_{6v}^4 ）的六角纤锌矿结构。在一定条件下，III 族氮化物半导体材料也能以空间点群为 $F\bar{4}3m$ （对称性为 T_d^2 ）的立方闪锌矿结构存在。岩盐矿结构可以通过纤锌矿结构的高压相变（相

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库